

# ===== WPI =====

TI - Continuous synthesis of polyester, e.g. polyethylene terephthalate - involves polymerizing aromatic dicarboxylic acid derivative and ethylene glycol in three reactors, with one of first two reactors having no externally powered stirrer

AB - JP11335453 NOVELTY - Aromatic dicarboxylic acid derivative and ethylene glycol are progressively polymerized in reactors (3,7,11) with one of two reactors having no externally powered stirrer. The reaction time is 3-8 hours and range of temperature and pressure to be maintained in reactors are 240-295 deg. C, 1.013 multiply 105 (atmospheric pressure)-3 multiply 105 Pa, 250-295 deg. C, 1.013 multiply 105-133 Pa and 270-295 deg. C, 200-13.3 Pa respectively. DETAILED DESCRIPTION - An INDEPENDENT CLAIM is also included for the polyethylene terephthalate manufacturing equipment which consists of three reactors, with one of the first two reactors without an externally powered stirrer. The third reactor has inlets and outlets for the liquid under process at two extreme horizontal ends of the lower part of cylindrical reactor and an outlet for volatile matter in its upper part. A stirring rotor with a stirring blade (12) or block is provided in the third reactor (11) depending on the viscosity of the process liquid with an off-center shaft rotating at a speed of 0.5-10 rpm. When adding titanium dioxide for dispersion of ethylene glycol to the pipe between the first and second reactors the temperature is maintained at a minimum value of the overall process temperature and at a pressure higher than the steam pressure of ethylene glycol.

- USE - For manufacturing polyester fibers such as polyethylene terephthalate, polybutylene terephthalate, polyethylene naphthalate, etc.

- ADVANTAGE - Since an external power source is not needed for agitation and mixing in the first two reactors a shaft sealing device for the stirrer shaft is not needed, thus the number of components and running cost of reactor are reduced. Since an off center stirrer shaft is provided to the third reactor, favorable surface renewal effect is achieved resulting in advancement of polycondensation reactions, thus increasing the degree of polymerization of the polymer product. DESCRIPTION OF DRAWING - The figure shows the explanatory drawing of polyethylene terephthalate manufacturing installation. (3,7,11) Reactors; (12) Stirring blades.

- (Dwg.1/1)

PN - JP11335453 A 19991207 DW200013 C08G63/78 005pp

PR - JP19980146909 19980528

PA - (HITA ) HITACHI LTD

MC - A05-E01A1 A05-E04A A10-D05

DC - A23

IC - C08G63/78

AN - 2000-139509 [13]

# ===== PAJ =====

TI - PRODUCTION OF POLY(ETHYLENE TERETHALATE) AND MANUFACTURING EQUIPMENT

AB - PROBLEM TO BE SOLVED: To continuously produce high-quality polyester for fibers with minimum energy by specifying at least one selected from the first reactor and the second reactor in the production of polyester by the reaction of aromatic dicarboxylic acids and glycols via three reactors.

- SOLUTION: In the first reactor (the esterification vessel) 3, an aromatic dicarboxylic acid (or its derivative) is allowed to react with a glycol to form oligoesters with an average polymerization degree of 3-7 or polyester. Then, in the second reactor (the initial polymerization vessel) 7, the esterified product is subjected to the polycondensation reaction to form a low polymer with an average polymerization degree of 20-40. Finally, in the third reactor (the final polymerization vessel), the low polymer is further subjected to the polycondensation reaction to produce a high polymer with an average polymerization degree of 90-180. In this case, at least one selected from the first reactor 3 and the second reactor 7 is unequipped with an agitation mechanism driven by an external power source and the polyester is produced continuously.

PN - JP11335453 A 19991207

PD - 1999-12-07

ABD - 20000330

ABV - 200003

AP - JP19980146909 19980528

PA - HITACHI LTD

IN - NAKAMOTO HIDEKAZU; HARADA SUSUMU; SASE YASUNARI; SUZUKI MICHIO; ODA CHIKAO

I - C08G63/78

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-335453

(43) 公開日 平成11年(1999)12月7日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

C 0 8 G 63/78

識別記号

F I

C 0 8 G 63/78

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平10-146909

(22) 出願日 平成10年(1998) 5月28日

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72) 発明者 中元 英和

山口県下松市大字東豊井794番地 株式会  
社日立製作所笠戸工場内

(72) 発明者 原田 進

山口県下松市大字東豊井794番地 株式会  
社日立製作所笠戸工場内

(72) 発明者 佐世 康成

山口県下松市大字東豊井794番地 株式会  
社日立製作所笠戸工場内

(74) 代理人 弁理士 小川 勝男

最終頁に続く

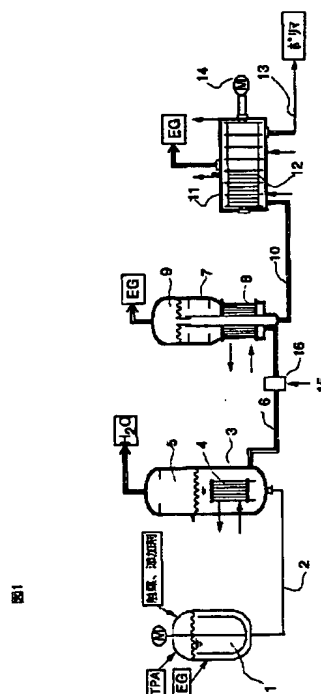
(54) 【発明の名称】 ポリエチレンテレフタレート の製造方法及び製造装置

(57) 【要約】

【課題】 本発明の反応に必要な反応器を最少限とし、反応に必要な攪拌消費動力を最少とするポリエチレンテレフタレートの連続製造方法を得ることである。

【解決手段】 ポリエステルの製造装置として、エステル化反応器、初期重合反応器、最終重合反応器の3缶とし、エステル化反応器と初期重合反応器には外部攪拌動力源を持たない反応器とし、最終重合反応器は横形一軸式の低速回転型の反応器とすることにより達成される。

【効果】 必要最小限の反応器構成により、最少のエネルギーコストで品質の良い繊維用ポリエステル重合物を効率良く生産することができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】芳香族ジカルボン酸またはその誘導体とグリコール類とを反応させて、平均重合度3から7以下のオリゴエステルまたはポリエステルを製造する第1反応器、該成生物を重縮合させて、平均重合度20から40の低重合物を製造する第2反応器、該低重合物をさらに重縮合させ、平均重合度90から180まで重縮合させ高分子量ポリエステルを製造する第3反応器とを用いてポリエステルを製造する方法において、上記の第1反応器と第2反応器のうち少なくとも一つ以上の反応器は外部動力源による攪拌機能を持たない反応器で構成される製造装置を用いて繊維用のポリエステルを製造することを特徴とするポリエステルの連続製造方法。

【請求項2】請求項1記載の第3反応器において、反応器は横形の円筒状容器本体長手方向の一端下部及び他端下部にそれぞれ被処理液の入口及び出口を有し、本体の上部に揮発物の出口を持ち、本体内部の長手方向に本体の内側に近接して回転する攪拌ロータを設けた装置とし、本体内部の攪拌ロータが処理液の粘度に応じて複数個の攪拌翼ブロックで構成され、攪拌ロータの中心部に回転シャフトを持たない攪拌翼をもった反応器で構成される製造装置を用いて繊維用のポリエステルを製造することを特徴とするポリエステルの連続製造方法。

【請求項3】芳香族ジカルボン酸またはその誘導体とグリコール類とを反応させて、平均重合度3から7以下のオリゴエステルまたはポリエステルを製造する第1反応器、該成生物を重縮合させて、平均重合度20から40の低重合物を製造する第2反応器、該低重合物をさらに重縮合させ、平均重合度90から180まで重縮合させ高分子量ポリエステルを製造する第3反応器とを用いてポリエステルを製造する方法において、第3反応器は横形の円筒状容器本体長手方向の一端下部及び他端下部にそれぞれ被処理液の入口及び出口を有し、本体の上部に揮発物の出口を持ち、本体内部の長手方向に本体の内側に近接して回転する攪拌ロータを設けた装置とし、本体内部の攪拌ロータが処理液の粘度に応じて複数個の攪拌翼ブロックで構成され、攪拌ロータの中心部に回転シャフトを持たない攪拌翼をもった反応器で構成される製造装置を用いて繊維用のポリエステルを製造することを特徴とするポリエステルの連続製造方法。

【請求項4】請求項1、2、および3のいずれか記載のポリエステルの連続製造方法において、原料である芳香族ジカルボン酸またはその誘導体とグリコール類とのモル比が1:1.05~1:2.0の範囲で供給し、第1反応器の温度は240度~295度、圧力は大気圧から $3 \times 10^5$  Pa、第2反応器の温度は250度~295度、圧力は大気圧から133 Pa、第3反応器の温度は270度~295度、圧力は200から13.3 Paの範囲で運転して繊維用のポリエステルを製造することを特徴とするポリエステルの連続製造方法。

【請求項5】請求項1、2、および3のいずれか記載のポリエステルの連続製造方法において、第3反応器の攪拌翼の回転数範囲を0.5 rpmから10 rpmとして繊維用のポリエステルを製造することを特徴とするポリエステルの連続製造方法。

【請求項6】請求項1、2、および3のいずれか記載のポリエステルの連続製造方法において、第1反応器、第2反応器、第3反応器の合計反応時間が3から8時間の間で運転して繊維用のポリエステルを製造することを特徴とするポリエステルの連続製造方法。

【請求項7】請求項4記載のポリエステルの連続製造方法において、第1反応器と第2反応器の間の配管に二酸化チタンを分散したエチレングリコールを添加する際に、添加するラインのプロセス温度を全体プロセスの最低温度に設定し、プロセスの圧力はエチレングリコールの蒸気圧より高く保つように制御し、運転して繊維用のポリエステルを製造することを特徴とするポリエステルの連続製造方法。

【請求項8】芳香族ジカルボン酸またはその誘導体とグリコール類とを反応させて、平均重合度3から7以下のオリゴエステルまたはポリエステルを製造する第1反応器、該成生物を重縮合させて、平均重合度20から40の低重合物を製造する第2反応器、該低重合物をさらに重縮合させ、平均重合度90から180まで重縮合させ繊維用の高分子量ポリエステルを製造する第3反応器とからなり、上記第1反応器と第2反応器のうち少なくとも一つ以上の反応器は外部動力源による攪拌機能を持たない反応器で構成されることを特徴とするポリエステルの連続製造装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル系高分子の連続製造方法および装置に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、ポリエチレンテレフタレート等の重縮合系高分子の製造方法としては原料としてテレフタル酸とエチレングリコールをエステル化のために適当な割合で混合槽に入れ、ポンプによりエステル化反応槽へ送る。このエステル化工程は攪拌翼付きの攪拌槽を2から3個直列に配置し、副反応物としてでる水を蒸留塔で分離する。次に前重合工程として立形攪拌槽や横形の攪拌槽が複数台設置されさらに最終重合工程として横形の攪拌槽が設置されている。これらの重合工程の槽には副反応物として出るエチレングリコールを除去するためにコンデンサーが設置され、減圧雰囲気運転される。従来のポリエステル製造工程では反応槽の数が4から6缶あり、それぞれの反応槽には攪拌翼とその動力源が装備され、また副反応物を分離除去するための蒸留塔やコン

センサーが設置されている。さらに重合工程は減圧雰囲気中で運転されるために真空手段はべつの装置によって操作しなければならず、製造装置の運転には高額の維持費と装置経費を必要としている。なお、この種の関連技術としては、WO95/11268号公報がある。

#### 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は高分子量ポリエステルの生産のための公知の方法を改善したものであり、装置全体の効率を向上し、工場設備のエネルギー節約により経済的に操作するものである。

【0004】本発明の目的は、上記従来技術を改善し、必要最小限の反応器構成により、最少のエネルギーで品質の良い繊維用の重合物を効率良く反応させる連続重合装置及び連続重縮合方法を提供することにある。

#### 【0005】

【課題を解決するための手段】上記目的は、エステル化工程、前重合工程、最終重合工程をそれぞれ一槽とし、攪拌動力を必要とする槽は最終重合工程のみとすることによって達成される。

#### 【0006】

【発明の実施の形態】図1に本発明の一実施例を示す。図1は本発明のポリエチレンテレフタレートの連続製造プロセスの装置構成図である。工業的なポリエステルの製造方法として、直接エステル化法が、経済的に非常に有利であるので、最近では直接エステル化方法が多く採用されている。図において1はポリエチレンテレフタレートの原料であるTPA（テレフタル酸）とEG（エチレングリコール）を所定の割合で混合、攪拌する原料調整槽である。製造プロセスの中にはこの段階で重合反応触媒や安定剤、色調調整剤などの添加物を加える場合がある。また、触媒や安定剤の組み合わせにおいては後述する途中添加装置によりエステル化工程を終了後に投入する場合もある。重合反応触媒としてはアンチモン、チタン、ゲルマニウム、錫、亜鉛、等の金属化合物があげられ、使用する触媒の種類や組み合わせにより、反応速度が異なるだけでなく、生成するポリエステルの色相及び熱安定性が異なることが良く知られている。さらにこれらの反応は触媒の存在化で高温で長時間行われるために種々の副反応に伴い、重合物が黄色に着色したり、ジエチレングリコール（DEG）の含有量や末端カルボキシル基濃度が適正值以上に増加して、ポリエステルの融点及び強度の低下などの物理的性質が低下したりする。このような問題点を改良するために新しい触媒の開発が試みられているが、現在最も多く工業的に使用されているアンチモン化合物、特に三酸価アンチモンが価格や性能面で優れている。しかし、この触媒を用いても生成したポリエステル重合物の着色は避けられない。このために安定剤として燐系安定剤（例えばトリメチルホスフェート、トリフェニルホスフェート）を併用して改善している。また、別の製造プロセスにおいては重合触媒や安

定剤の投入位置を工夫して品質を安定させている。通常のプロセスでは触媒の量は200から400ppmを安定剤の量は50から200ppmを用いるのが好ましい。

【0007】以上のように調整された原料はエステル化反応槽3へ原料を供給する供給ライン2を経由して行く。エステル化反応槽（第1反応器）3の外周部には処理液を反応温度に保つためにジャケット構造（図示せず）になっており液の内部には液の加熱手段として多管式熱交換機4が設置され外部からの熱源により処理液を加熱し、自然循環により内部の液を循環しながら反応を進行させる。ここで最も望ましい反応器の型はエステル化反応を自己の反応により生成する副反応物の蒸発作用を利用して反応器内の処理液を自然循環させるカランドリア型が望ましい。この形の反応器は外部の攪拌動力源を必要としないため装置構成が単純でしかも攪拌軸の軸封装置も不要となり反応器の制作コストが安価となる利点がある。このような反応器の一例として特願平8-249769に示す様な装置が望ましい。しかし、本発明においてこの装置を限定するものではなくプロセス上の理由から攪拌翼を持った反応器を使用しても差し支えない。第1反応器において、反応により生成する水は水蒸気となり、気化したEG蒸気と気相部5を形成する。このときの推奨すべき反応条件としては温度は240度から280度で加圧条件が望ましい。気相部5のガスはその上流側に設けられた精留塔（図示せず）により水とEGとに分離され、水は系外に除去され、EGは再び系内に戻される。本発明の利点としてエステル化工程を一つの反応器で処理することにより精留塔の数を一つにすることが可能となり、精留塔の制作経費だけでなく配管やバルブの数制御装置の数などを削減でき大幅な装置コストの低減となる。

【0008】エステル化反応槽3で所定の反応時間経過した処理液は所定のエステル化率に到達し、連絡管6により初期重合槽（第2反応器）7に供給される。連絡管6には途中添加装置16が設けられる場合がある。この装置はエステル化反応に寄与しない重合触媒や安定剤、添加剤等をプロセスに投入するためのもので、この装置は投入物の種類に応じて複数台設置される。特に繊維用の用途には色調調整用としてエチレングリコール溶液に分散させた二酸化チタンを途中添加ライン15より途中添加装置16を経由して注入する。この時の連絡管6内の処理液の温度はプロセスラインの許容最低温度（推奨すべき温度は260℃から270℃）とし、ラインの圧力も添加したエチレングリコールの蒸気圧以上に設定する。プラント全体の熱媒の温度制御に置いても特に連絡管6のラインの温度管理が可能ないように構成する。さらに、添加後のプロセス液中の分散性を向上させるためにスティックミキサーやラインミキサーを取り付ける場合もある。この後、処理液は熱交換器8により所定の反応

温度に加熱され重縮合反応を行い重合度を上昇させる。このときの反応条件としては270度から295度で圧力は266Paから133Paで重合度20から40程度まで反応させる。

【0009】本実施例で示した初期重合槽は攪拌翼を持たない反応器を用いて説明しているがこの反応器を限定するものではない。しかし、初期重合段階においては反応は重合反応速度が反応の速度の律束となっている段階であり反応に必要な熱量を十分に供給すれば反応は順調に進行していく。この観点から処理液は攪拌翼で不必要な攪拌作用を受ける必要はなく重縮合反応によって生成するEGが系外に離脱するだけでよい。このような操作に最適な反応器としては特願平8-233855に示す様な装置が望ましい。反応により発生するEGは減圧雰囲気中に保たれた気相部9で気化し、その上流側に設けられたコンデンサーで凝縮した後系外へ排出される。本発明の利点として初期重合工程を一つの反応器で処理することによりコンデンサーの数を一つにすることが可能となり、コンデンサーの制作経費だけでなく配管やバルブの数制御装置の数などを削減でき大幅な装置コストの低減となる。初期重合槽(第2反応器)7で所定の反応時間を経過した処理液は連絡管10により最終重合機(第3反応器)11に供給される。最終重合機では中心部に攪拌軸の無い攪拌翼12により良好な表面更新作用を受けながらさらに重縮合反応を進め重合度を上昇させ目的の重合度のポリマーを製造する。最終重合機(第3反応器)として最適な装置としては日本国出願特許、特願平8-233857に記載の装置が表面更新性能、消費動力特性が最も優れている。また、処理液の粘度範囲が広いので従来、2槽に分割したりして処理していたものを一台の装置で可能となり大幅な装置コストの低減となる。

【0010】以下、本発明の実施例を説明するとエチレングリコールと高純度テレフタル酸のモル比が1.7になるように調整したスラリー槽に重合触媒として三酸価アンチモンを200ppm、安定剤としてトリメチルリン酸を50ppm、色調整剤として二酸化チタンを35

00ppm投入し、生産量80kg/hの処理量で運転した。この時の各反応器の運転条件はエステル化反応温度280℃、圧力50kPa、滞留時間2時間、初期重合の第2反応器の反応温度288℃、圧力2.4kPa、滞留時間1時間、最終重合の第3反応器の反応温度280℃、圧力0.13kPa、滞留時間0.9から1.1時間であった。生産したポリマーの極限粘度は0.57から0.63(dl/g)、酸価は33から30(当量/トン)、色相はハンター法によりポリマーチップを日本電色工業(株)製SE-2000により測定した結果、L=75.9から77.5、b=1.83から1.21を得た。この結果は従来の5缶法プロセスで製造したポリマーと同等の品質である。

【0011】以上の装置構成において繊維用のポリエチレンテレフタレートを製造すると従来の装置構成と比較して、反応器の数が減少しているために装置の経費が節約出来るのと装置数の減少に伴い装置に付随する蒸留塔やコンデンサーを減少させ、それらを連結する配管や計装部品やバルブ類を大幅に節約できると共に真空源や熱媒装置等のユーティリティ関係費が大幅に低下するのでランニングコストが安くなる利点がある。

#### 【0012】

【発明の効果】本発明によれば、繊維用のポリエステル連続製造設備をエステル化工程、前重合工程、最終重合工程の3つの反応器とすることにより、装置全体の効率を向上し、工場設備のエネルギー節約により経済的に操作することができるものである。

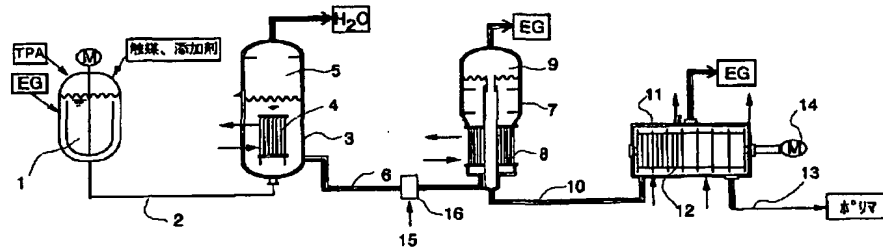
#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明によるポリエチレンテレフタレートの連続製造プロセスの一実施例を示す装置構成図である。

#### 【符号の説明】

1…原料調整槽、2…原料供給ライン、3…エステル化反応槽、4…熱交換器、5…気相部、6…連絡管、7…初期重合槽、8…熱交換器、9…気相部、10…連絡管、11…最終重合機、12…攪拌翼、13…ポリマー、14…攪拌動力源、15…途中添加投入ライン、16…途中添加装置。

【図 1】



フロントページの続き

(72)発明者 鈴木 宙夫  
山口県下松市大字東豊井794番地 株式会  
社日立製作所笠戸工場内

(72)発明者 小田 親生  
山口県下松市大字東豊井794番地 株式会  
社日立製作所笠戸工場内